

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-290711  
[ST. 10/C]: [JP2003-290711]

出 願 人  
Applicant(s): 花王株式会社

REC'D 22 JUL 2004

WIPO

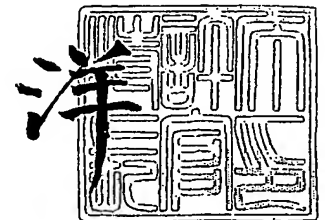
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KAP03-0613  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/42  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 田村 敦司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 土井 康広  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000918  
    【氏名又は名称】 花王株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100095832  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 細田 芳徳  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-159896  
    【出願日】 平成15年 6月 4日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 050739  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0012367

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

標準試験 (A) によるアルミナ溶解量が10ppm 以上の溶解剤と標準試験 (B) によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下である抑制剤とを含有する剥離剤組成物。

**【請求項 2】**

溶解剤が酸である請求項 1 記載の剥離剤組成物。

**【請求項 3】**

抑制剤が無機酸塩及び／又は有機酸塩である請求項 1 又は 2 記載の剥離剤組成物。

**【請求項 4】**

抑制剤が、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸、硝酸塩、塩酸塩、及び硼酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上の塩である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の剥離剤組成物。

**【請求項 5】**

溶解剤と抑制剤の重量比 (溶解剤／抑制剤) が、1／2 ～ 1／30 である請求項 1 ～ 4 いずれか記載の剥離剤組成物。

**【請求項 6】**

水を 50 重量% 以上含み、かつ pH が 1 ～ 5 である請求項 1 ～ 5 いずれか記載の剥離剤組成物。

**【請求項 7】**

180nm 以下の配線幅を有するアルミニウム配線を含む基板に用いる請求項 1 ～ 6 いずれか記載の剥離剤組成物。

**【請求項 8】**

請求項 1 ～ 7 いずれか記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 ～ 7 いずれか記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】剥離剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するデポ（金属材料由来の酸化生成物等）の剥離に用いられる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体用基板及び半導体素子の剥離洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いてデポを剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の製造において、スパッタリング等の方法で薄膜を形成し、リソグラフィーにより薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する。これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去した後、アッシングにてレジストを除去する工程が取られる。その後、残存するデポを剥離剤を用いて除去する工程が必要とされる。

【0003】

従来のアルミニウム配線を用いた半導体素子の剥離剤として様々な剥離剤組成物が提案されており、含フッ素化合物を用いた剥離剤やヒドロキシルアミンに代表されるアミンを用いた剥離剤が主に使用されている。

【0004】

しかしながら、半導体素子の高速化、高集積化の要求が高まるにつれ、配線の微細化が進み、配線幅が狭くなってきていることから、洗浄時に剥離剤による配線の腐食（エッチング）が起こらないことが必要条件となってきた。

【0005】

特許文献1には、金属膜を腐食しない洗浄剤として、4級アンモニウム塩又は有機カルボン酸アンモニウム塩と、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶剤、無機酸又は有機酸で構成された剥離剤組成物が開示されているが、この剥離剤組成物は、従来の配線幅が広い素子のレベルでの使用には効果があるが、配線幅が狭い素子では、フッ化アンモニウムのアルミニウム配線に対する腐食性が大きいために使用には問題がある。

【0006】

また、特許文献2には、有機酸と界面活性剤（有機硫酸塩、スルホン酸塩、脂肪酸塩等）を組み合わせた剥離剤組成物が開示されているが、デポ剥離力は弱く、このデポの除去性を高めるために有機酸量を増やすと、アルミニウム配線の腐食が生じてしまうため、十分な効果が得られない。したがって、配線幅が狭い素子で必要なデポ除去性とアルミニウム配線の低腐食性の両者を満足できるものは得られていないのが現状である。

【0007】

一方、配線間をつなぐビアホール形成時においても、配線幅の微細化により、ビアホール底のチタン、窒化チタンをエッチングした際の、チタン由来のデポが多量に付着する傾向が高まっている。これら、チタン由来のデポはその後のアッシング工程でさらに固着してしまい、非常に剥離洗浄が困難になるため、含フッ素化合物系剥離剤やアミン系剥離剤を用いて剥離を行っても十分な剥離性が得られない。

【0008】

上記のような問題に対し、過酸化水素と第四級アンモニウム塩と過酸化水素化物を含有する剥離剤（特許文献3）、過酸化水素と第四級アンモニウム塩と防食剤を含有しアルカリ条件下で使用される剥離剤（特許文献4）等が提案されているが、高温条件下での剥離洗浄が必要であり、チタン由来のデポに対する剥離性がまだ充分ではないため、問題を解決するに至っていない。

【特許文献1】特開平10-55993号公報

【特許文献2】特開2000-267302号公報

【特許文献3】特開2002-202618号公報

## 【特許文献4】特開 2003-5383号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを効果的に除去でき、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等に対して腐食を大幅に抑制できる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供することにある。特に、配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体素子の洗浄に適した剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

即ち、本発明の要旨は、

〔1〕標準試験（A）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験（B）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有する剥離剤組成物、

〔2〕前記〔1〕記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、及び

〔3〕前記〔1〕記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の剥離剤組成物は、半導体素子形成時に発生するアルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポに対し優れた剥離性を有し、且つ配線幅の狭い配線金属材料に対してもエッチングが起こらず防食性に優れる。従って、本発明の剥離剤組成物を用いることで、半導体素子の高速化、高集積化が可能となり、品質の優れたLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が発現される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

## 1. 剥離剤組成物

本発明者らは、アルミニウム配線の腐食を抑えながらアルミニウム配線のアッシング後のデポ除去性を高めるためには、アルミナの溶解量がある特定の値よりも大きい溶解剤とアルミニウムエッチング量がある特定の値よりも小さい抑制剤とを含有することが極めて有効であることを見出した。すなわち、本発明の剥離剤組成物は、標準試験（A）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と、標準試験（B）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有する点に特徴があり、かかる剥離剤組成物を用いることにより半導体素子の形成時に発生するデポに対し優れた剥離性が得られ、且つ配線金属等の材料に対する腐食を防止することができるという効果が発現される。

## 【0013】

以下に、標準試験（A）及び標準試験（B）の手順を示す。

## &lt;標準試験（A）&gt;

- 1) 100ml容のポリエチレン容器に、溶解剤の0.2重量%水溶液20gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。
- 2) 次に、アルミナ粉末（フジミコーポレーション製：商品名「WA-10000」；平均粒径0.5  $\mu$ m）0.1gを添加し、30分間十分攪拌する。
- 3) 上澄み10gを遠心チューブに分取し、遠心分離装置（日立製作所製：商品名「himac CP56G」）を用い、20000 r/min、15分間の条件で分離を行い、その結果生じた上澄み液をICP発光分析装置（堀場製作所（株）製、商品名「JY238」）を用いてアルミニウ

ムの発光強度を測定する。

4) アルミナの溶解量は、既知の濃度のアルミニウム水溶液により作成した検量線から求める。

【0014】

＜標準試験 (B)＞

1) シリコン上にCVD 法によりアルミニウム蒸着層 (厚さ約500nm) を形成させた基板から、3 cm角に切り出し、試験片を作製する。

2) 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸 (ソルシアジャパン製: 「ディクエスト2010R」) 濃度が0.2 重量%で抑制剤濃度が4.0 重量%である試験水溶液を調製する。

3) 試験片を、0.1 重量% HF 水溶液に室温下30秒間浸漬し、水リンス、窒素ブローで乾燥することにより前洗浄を行う。その試験片について蛍光X線測定装置 (理学電機工業製: 「ZSX100e」) を用いアルミニウムの強度測定を行う (試験水溶液浸漬前の膜厚測定)。

4) その後、恒温化された40℃の試験水溶液 20 g に試験片を30分間浸漬し、イオン交換水でリンスし、窒素ブローにより乾燥した後、浸漬前に測定した場所と同一場所を蛍光X線測定装置を用いアルミニウムの強度測定を行う (試験水溶液浸漬後の膜厚測定)。

5) あらかじめ既知の膜厚のアルミニウム蒸着膜について蛍光X線測定装置を用いて作成した検量線から試験水溶液浸漬前後での膜厚を算出する。

【0015】

本発明の剥離剤組成物が含有する溶解剤は、前記標準試験 (A) によるアルミナの溶解量が10 ppm 以上のものであり、アッシング後のデポ除去性を上げる観点から、好ましくは12 ppm 以上、更に好ましくは15 ppm 以上であることが望ましい。

【0016】

本発明における溶解剤としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではないが、酸を使用することが望ましい。例えば、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸等の無機酸、並びに有機ホスホン酸、硫酸エステル、カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸が挙げられる。中でも、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、スルホコハク酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸が好ましく、特に、硫酸、シュウ酸、及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸が好ましい。

【0017】

溶解剤の含有量は、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、0.01~5重量%が好ましく、0.01~3重量%がより好ましく、0.01~2重量%が更に好ましく、0.05~2重量%が特に好ましい。

【0018】

また、本発明の剥離剤組成物が含有する抑制剤は、標準試験 (B) によるアルミニウムエッチング量が7 nm以下であり、アルミニウム配線の腐食性を防ぐ観点から、好ましくは5 nm以下、更に好ましくは3 nm以下であることが望ましい。本発明における抑制剤としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではないが、無機酸塩及び/又は有機酸塩を使用することが望ましい。これらの中でも特に、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸、硝酸塩、塩酸塩、硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが望ましい。具体的には、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、スルホコハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、メタンスルホン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、四硼酸アンモニウム等が挙げられる。陽イオンに注目するとアンモニウム塩以外にもアミン塩でも第四級アンモニウム塩でもよい。アミンとしては塩基性を示すものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン

、ベンジルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。第四級アンモニウム塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

#### 【0019】

これらの組合せの中でも、硫酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、硫酸メチルエタノールアミン塩、塩化アンモニウムが特に好ましく、硫酸アンモニウムが最も好ましい。

#### 【0020】

本発明の剥離剤組成物における抑制剤の含有量は、アルミニウム配線等の金属材料に対する防食性、水への均一溶解性、及びデポ溶解性の観点から、0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、1～20重量%が更に好ましく、5～10重量%が特に好ましい。

#### 【0021】

本発明における溶解剤と抑制剤の配合重量比（溶解剤／抑制剤）は、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、1/2～1/30であることが好ましく、1/4～1/30がより好ましく、1/6～1/25が更に好ましい。また、溶解剤の酸と、抑制剤の無機酸塩あるいは有機酸塩を構成している酸の種類は、異なる場合の方がデポ剥離性と配線防食性の総合性能が高く好ましい。

#### 【0022】

溶解剤と抑制剤との組み合わせは前記のものの中から適宜選択され、特に限定されないが、1-ヒドロキリエチリデン-1，1-ジホスホン酸と硫酸塩との組み合わせ、硫酸と硝酸塩との組み合わせ、シュウ酸とホスホン酸塩との組み合わせ等が好適例として挙げられる。

#### 【0023】

本発明の剥離剤組成物においては、溶解剤や抑制剤等の均一溶解性が高いことによる薬液安定性や、作業性、廃液処理等の環境性の観点から、水を50重量%以上含有することが好ましく、60～99.7重量%がより好ましく、70～99.4重量%が更に好ましく、90～99.4重量%が特に好ましい。

#### 【0024】

本発明の剥離剤組成物のpHについては、1以上の場合には抑制剤が効きやすくなり配線腐食防止に特に優れ、6以下の場合には溶解剤によるデポ除去性が特に優れる。したがって、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、pHは1～5がより好ましく、1～4が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

#### 【0025】

また、本発明の剥離剤組成物として、水を50重量%以上含有する場合は、デポ剥離性と配線防食性の観点から、pHが1～5であることが好ましい。

#### 【0026】

更に、上記のデポ除去性、配線防食性の機能を大きく低減させない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を含有しても良い。例えば、浸透性等を付与するために、水溶性溶剤を含有することも可能であり、その含有量は30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましい。また、フッ素化合物は配線の防食性や廃液処理の問題からできるだけ含まない方が良いが、上記の機能を阻害しない範囲で添加することは可能であり、その含有量は1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下が更に好ましい。その他、防食剤、界面活性剤、防腐剤等を添加することができる。

#### 【0027】

本発明の剥離剤組成物は半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。具体的には、半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、アッシング後等の工程で使用することができる。特に、アル

ミニウム配線におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。特にデポの剥離性の観点から、ドライアッシング後の剥離工程に用いることが好ましく、特にアルミニウム配線を有する半導体基板や半導体素子におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。

#### 【0028】

前記剥離剤組成物中の各成分の濃度は、使用時における好ましい濃度であるが、該剥離剤組成物の高濃度品を製造して使用前に希釈することもできる。高濃度品としては、硫酸塩 20～40 重量%と 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 0～5 重量%、水 60～80 重量%が好ましい。

#### 【0029】

また、2 液形態で準備したものを使用時に混合して 1 液化してから使用してもかまわない。

#### 【0030】

本発明の剥離剤組成物は、媒体に前記溶解剤、抑制剤等を公知の方法で混合して製造することができる。

#### 【0031】

本発明の剥離剤組成物は、優れたデポ除去性と配線防食性を兼ね備えているため、従来の剥離剤では適用できなかった配線幅が 180 nm 以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できる。配線幅が 500nm あるいはそれ以上の半導体基板においては、配線幅が広いために、デポを除去した際の配線金属の腐食が小さくなくてもそれにより電気抵抗は上昇しにくく問題になりにくい。しかし、高集積化、高速化に伴い、配線幅が 180 nm 以下の狭い配線になると、腐食量が大きいと電気抵抗の増加が顕著になり通電不良が発生する恐れが出てくる。かかる状況に対して本発明の剥離剤組成物は、デポ除去性が高く、かつ抑制剤の効果により配線金属の腐食量が極めて小さいため、配線幅の狭い半導体基板に特に有利に適用できる。

#### 【0032】

### 2. 半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法

本発明の半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄することを特徴とする。かかる剥離洗浄手段としては、特に限定されるものではなく、浸漬剥離洗浄、揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、中でも、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄に好適である。

#### 【0033】

洗浄温度は、デポの溶解性、デポ剥離性、金属配線材料の防食性、安全性、及び操業性の観点から 20～70℃が好ましく、20～60℃の範囲がより好ましく、20～50℃が更に好ましい。なお、前記剥離洗浄手段における、他の洗浄条件については、特に限定はない。

#### 【0034】

剥離剤組成物で洗浄した後のすすぎ工程においては、水すすぎが可能である。従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水ではすすぎにくく、また、水との混合で配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本発明の剥離剤組成物は水系である点と、抑制剤の含有により配線の腐食が抑えられる点から、水過剰になっても配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境負荷が極めて小さく経済的な剥離洗浄方法が得られる。

#### 【0035】

### 3. 半導体基板又は半導体素子の製造方法

本発明の半導体基板又は半導体素子の製造方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有することを特徴とする。該製造方法に用いら



れる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は、前記方法と同じであることが好ましい。前記剥離剤組成物及び前記半導体基板又は半導体素子の洗浄方法を用いて得られる半導体基板又は半導体素子は、デポの残留がなく、金属配線材料の腐食が極めて少ないものであり、従来の剥離剤では適用できなかった配線幅が180 nm以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できるため、より小型で高性能なLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に好適に使用できる。

#### 【0036】

なお、本発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子の製造に適しており、アルミニウム及びチタン由来のデポに対する剥離性に優れるため、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の製造に好適である。

#### 【実施例】

#### 【0037】

実施例1～12、比較例1～11

#### 1. アルミナ溶解試験及びアルミニウムエッチング試験

表1に、標準試験(A)により測定した溶解剤のアルミナ溶解量の結果を、また、表2には、標準試験(B)により測定した抑制剤のアルミニウムエッチング量を示す。

#### 【0038】

#### 【表1】

溶解剤	アルミナ溶解量 (ppm)
リン酸	26
ホスホン酸	31
塩酸	16
硝酸	15
硫酸	22
硼酸	1
スルホコハク酸	13
メタンスルホン酸	17
シュウ酸	26
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)	20
ドデシルベンゼンスルホン酸(LAS)	5
プロピオン酸	5
無水フタル酸	不溶
イソ酪酸	6
酢酸	7
エチレンジアミン四酢酸	不溶

【0039】

【表2】

抑制剤	アルミニウムエッチング量(nm)
添加なし	8.0
ホスホン酸アンモニウム	6.0
硝酸アンモニウム	6.1
塩化アンモニウム	1.8
硫酸アンモニウム	3.0
硫酸メチルジエタノールアミン塩	3.2
硫酸テトラメチルアンモニウム塩	3.5
四硼酸アンモニウム	5.9
リン酸アンモニウム	44.6
フッ化アンモニウム	>500
酢酸アンモニウム	0
クエン酸アンモニウム	0
シュウ酸アンモニウム	2.7
スルホコハク酸アンモニウム	1.0
メタンスルホン酸アンモニウム	1.2
テトラメチルアンモニウム蟻酸	0.6
テトラメチルアンモニウム酢酸	1.5
ポリオキシエチレンオウリルエーテル 硫酸ナトリウム	7.5

【0040】

## 2. 評価用ウェハ

以下の条件で、配線幅 0.25  $\mu\text{m}$ 、及び0.18 $\mu\text{m}$  のアルミニウム (Al) 配線を有するパターン付きウェハを 1 cm角に分解し、洗浄試験に使用した。

(アルミニウム配線の構造)

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO<sub>2</sub> / 下地

【0041】

## 3. 剥離剤組成物の調製

表1及び2に示した溶解剤及び抑制剤を用いて、表3～4に示す組成(数値は重量%)の剥離剤組成物を調製した。

【0042】

## 4. 剥離性評価

(1) 剥離方法: 30 ml の剥離剤組成物に 40℃で15分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

(2) すすぎ方法: 30 ml の超純水に 25℃で1分間、評価用ウェハを浸漬し、これを2回繰り返してすすぎとした。

(3) 評価方法: すすぎを終えた評価用ウェハを乾燥後、FE-SEM(走査型電子顕微鏡)を

用いて50000 倍～100000倍の倍率下でアルミニウム配線デポの剥離性及び防食性の評価を下記の4段階で行った。

ただし、比較例9のみ、剥離方法の浸漬条件を25℃で5分間にして評価した。

【0043】

(Al配線デポ剥離性)

- ◎：デポの残存が全く確認されない
- ：デポが一部残存している
- △：デポが大部分残存している
- ×：デポ除去できず

【0044】

(Al配線防食性)

- ◎：Al配線の腐食が全く確認されない
- ：絶縁材料の腐食が一部発生している
- △：絶縁材料の腐食が大部分発生している
- ×：絶縁材料の腐食が発生している

なお、合格品はアルミニウム配線デポ剥離性とアルミニウム配線防食性のいずれも◎か○であるものとする。

【0045】

【表3】

剝離組成物						希釈 倍率 1)	評価結果			
	溶解剤 (重量%)	抑制剤 (重量%)	水 重量%	他の添加剤 (重量%)	pH		配線幅500nm		配線幅180nm	
							剥離性	防食性	剥離性	防食性
実 施 例 番 号	1	ホスホン酸(0.2)	メタンスルホン酸アモニウム(5.0)	94.8		3.5	◎	◎	◎	○
	2	硫酸(1.0)	硝酸アモニウム(25.0)	74.0		3.1	◎	◎	◎	○
	3	硫酸(1.0)	硝酸アモニウム(25.0)	74.0		3.1	◎	◎	◎	○
	4	シュウ酸(1.0)	ホスホン酸アモニウム(30.0)	69.0		2.3	◎	◎	◎	○
	5	シュウ酸(1.0)	ホスホン酸アモニウム(30.0)	69.0		2.3	○	◎	◎	◎
	6	スルホコハク酸(0.5)	塩化アモニウム(4.0)	92.5	DMSO (3.0)	3.2	○	◎	○	◎
	7	HEDP(1.0)	硫酸アモニウム(20.0)	79.0		2.1	◎	◎	○	◎
	8	HEDP(1.0)	硫酸アモニウム(20.0)	79.0		2.8	◎	◎	◎	◎
	9	HEDP(0.2)	硫酸アモニウム(4.0)	95.8		2.2	◎	◎	◎	◎
	10	HEDP(1.0)	硫酸アモニウム(5.0)	94.0		2.2	◎	◎	◎	◎
	11	HEDP(2.0)	硫酸アモニウム(5.0)	93.0		1.9	◎	◎	◎	◎
	12	HEDP(5.0)	硫酸アモニウム(5.0)	90.0		1.6	◎	○	◎	○

実施例番号

1) 記載数値倍率は水で希釈して使用した。「1」は1倍希釈(原液)、「5」は5倍希釈を示す。

【0046】

【表4】

	剝離組成物					希釈 倍率 <sup>2)</sup>	評価結果			
	溶解剤 (重量%)	抑制剤 (重量%)	水 重量%	他の添加剤 (重量%)	pH		配線幅500nm		配線幅180nm	
							剥離性	防食性	剥離性	防食性
比較 例 番 号	1	HEDP(0.2)	—	99.8		1.8	◎	△	◎	×
	2	ホスホン酸(0.2)	—	99.8		1.2	◎	×	◎	×
	3	—	硫酸アソニウム(4.0)	96.0		5.3	×	◎	△	◎
	4	—	酢酸アソニウム(5.0)	95.0		4.8	×	◎	×	◎
	5	硼酸(0.5)	硝酸アソニウム(5.0)	94.5		5.6	△	◎	△	◎
	6	LAS(0.5)	硝酸アソニウム(5.0)	94.5		5.6	×	◎	△	◎
	7	塩酸(2.0)	リン酸アソニウム(25.0)	73.0		3.5	◎	△	◎	×
	8	塩酸(2.0)	リン酸アソニウム(25.0)	73.0		3.5	◎	×	◎	×
	9	フロピオン酸(5.0)	テトラメチルアソニウム蟻酸(5.0)	41.9	NH <sub>4</sub> F (8) DMF (40) EP120A(0.1)	2.6	△	○	△	×
	10	フロピオン酸(5.0)	テトラメチルアソニウム蟻酸(5.0)	41.9	NH <sub>4</sub> F (8) DMF (40) EP120A(0.1)	2.6	◎	△	◎	×
	11	酢酸(10.0)	ポリオキシエチレンテトラエーテル硫酸ナトリウム(10.0)	80.0		3.6	○	△	○	×

1) 25℃、5分間浸漬

2) 記載数値倍率は水で希釈して使用した。「1」は1倍希釈(原液)、「5」は5倍希釈を示す。

【0047】

なお、表中、

HEDPは1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、

LAS はドデシルベンゼンスルホン酸、  
DMSOはジメチルスルホキシド、  
DMF はジメチルホルムアミド、  
EP120Aはポリオキシエチレンフェニルエーテル（第一工業製薬社製）を示す。

【0048】

表3、4の結果より、実施例1～12で得られた剥離剤組成物は、いずれも比較例1～11で得られたものに比べて、デポ剥離性及び防食性に優れたものであり、特に、配線幅が180nmと極めて微細な配線であっても腐食が大幅に抑えられたものであることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の剥離剤組成物は、高速化、高集積化がより進んだ、品質の優れたLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に適用することができる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを効果的に除去でき、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等に対して腐食を大幅に抑制できる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供すること。特に、配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体素子の洗浄に適した剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】標準試験（A）によるアルミナ溶解量が10ppm以上の溶解剤と標準試験（B）によるアルミニウムエッチング量が7nm以下である抑制剤とを含有する剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、及び前記剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法。

【選択図】なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-290711
受付番号	50301324650
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 8 月 13 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号
【氏名又は名称】	花王株式会社

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100095832
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手前 1 丁目 7 番 31 号 O MMビル 5 階 私書箱 26 号 細田国際特許事務 所
【氏名又は名称】	細田 芳徳



特願 2 0 0 3 - 2 9 0 7 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社